

DERWENT-ACC-NO: 1999-063877  
DERWENT-WEEK: 200063  
COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Harmful component removal method for exhaust gas of MOCVD apparatus -  
involves making solid removal material filled in column to contact exhaust gas  
containing phosphine and small amount of arsine so that arsine is removed after  
which gas is guided towards flame

PATENT-ASSIGNEE: NIPPON SANSO CORP[NIIO]

PRIORITY-DATA: 1997JP-0122360 (May 13, 1997)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 10309434 A	November 24, 1998	N/A	005	B01D 053/46

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 10309434A	N/A	1997JP-0122360	May 13, 1997

INT-CL (IPC): B01D053/46; B01J020/02

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 10309434A -

BASIC-ABSTRACT: The process involves arranging a harmful component removal unit  
(2) at the downstream side of a column (1) filled with solid removal material.  
The solid removal material in the column is brought in contact with exhaust gas  
containing phosphine and small amount of arsine so that arsine is removed. The  
removal of the phosphine from the exhaust gas is performed in flame of a burner  
(3) provided in the harmful component removal unit.

USE - Used in semiconductor device manufacture.

ADVANTAGE - Improved safety and efficiency.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1/1

TITLE-TERMS:

HARM COMPONENT REMOVE METHOD EXHAUST GAS MOCVD APPARATUS  
SOLID REMOVE MATERIAL

FILLED COLUMN CONTACT EXHAUST GAS CONTAIN PHOSPHINE AMOUNT  
ARSINE SO ARSINE  
REMOVE AFTER GAS GUIDE FLAME

DERWENT-CLASS: E32 E36 J01 L03 U11

CPI-CODES: E11-Q02; E31-K07; E31-L; J01-E02; L04-C01B;

EPI-CODES: U11-C09B;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 \*01\*

Fragmentation Code

B133 B720 B760 B823 B831 C101 C800 C802 C804 C805

C806 C807 M411 M424 M740 M750 M903 M904 N163 N164

Q431 Q436 Q439

Specific Compounds

04314K 04314X

Chemical Indexing M3 \*02\*

Fragmentation Code

B115 B720 B760 B813 B831 C101 C800 C802 C804 C805

C806 C807 M411 M424 M740 M750 M903 M904 M910 N163

N164 Q431 Q436 Q439

Specific Compounds

01830K 01830X

Registry Numbers

1830U

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1830U

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1999-019266

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1999-047490

CLIPPEDIMAGE= JP410309434A

PAT-NO: JP410309434A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 10309434 A

TITLE: METHOD FOR DETOXICATING WASTE GAS

PUBN-DATE: November 24, 1998

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

YAMADA, MAYA

KOSEKI, SHUICHI

SUGIMORI, YOSHIKI

NITTA, AKIHIKO

WATANABE, TADAHARU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

NIPPON SANSO KK

N/A

APPL-NO: JP09122360

APPL-DATE: May 13, 1997

INT-CL (IPC): B01D053/46;B01J020/02

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To miniaturize a facility and save the cost by removing arsine by bringing a waste gas into contact with a solid removing agent which selectively removes arsine and then carrying out combustion detoxification treatment of phosphine by introducing the resultant waste gas to flames of a burner.

SOLUTION: A waste gas 4 containing a large amount of phosphine and a small amount of arsine is brought into contact with a combustion of a mixture containing one of manganese oxides such as  $Mn_3O_4$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $MnO_2$ , etc., and one of iron oxides such as

FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, or one selected from one

group and a plurality of oxides selected from the other group, or a plurality of oxides selected from each group. In an initial period of the contact detoxification treatment, phosphine and arsine are together adsorbed in the composition and detoxicated. Then, phosphine reaches in adsorption saturated state in an early stage and after the breakthrough, only arsine is selectively adsorbed and removed. Since the gas 5 does not evolve hazardous arsenic even by combustion treatment after the gas is brought into contact with the composition, detoxification treatment of a waste gas 4 containing a large amount of phosphine and a small amount of arsenic is efficiently and safely treated.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-309434

(43) 公開日 平成10年(1998)11月24日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

B 0 1 D 53/46

B 0 1 D 53/34

I 2 0 A

B 0 1 J 20/02

B 0 1 J 20/02

B

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-122360

(22) 出願日 平成9年(1997)5月13日

(71) 出願人 000231235

日本酸素株式会社

東京都港区西新橋1丁目16番7号

(72) 発明者 山田 まや

東京都港区西新橋1-16-7 日本酸素株式会社内

(72) 発明者 小関 修一

東京都港区西新橋1-16-7 日本酸素株式会社内

(72) 発明者 杉森 由章

東京都港区西新橋1-16-7 日本酸素株式会社内

(74) 代理人 弁理士 木戸 一彦 (外1名)

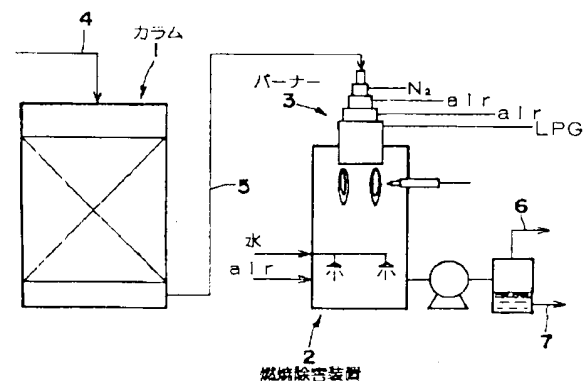
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排ガスの除害方法

(57) 【要約】

【課題】 比較的多量のホスフィンと少量のアルシンとを含む排ガスの除害処理を効率よく行える方法を提供する。

【解決手段】 アルシンを選択的に除去する固体除去剤を充填したカラム1の下流に燃焼除害装置2を配置し、有害成分として多量のホスフィンと少量のアルシンとを含む排ガスを、前記カラム1内の固体除去剤に接触させてアルシンを除去した後、燃焼除害装置2のバーナー3の火炎中でホスフィンを燃焼除害処理する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 有害成分として多量のホスフィンと少量のアルシンを含む排ガスの除害方法であって、前記排ガスを、アルシンを選択的に除去する固体除去剤に接触させた後、ハーナー火炎中に導入することを持徴とする排ガスの除害方法。

【請求項2】 前記固体除去剤の反応主成分は、 $Mn_2O_3$ 、 $Mn_2O_4$ 、 $Mn_2O_5$ 、 $Mn_2O_6$ 、の内の少なくとも1種と、 $Fe_2O_3$ 、 $Fe_2O_4$ 、 $Fe_2O_5$ 、の内の少なくとも1種との混合物であることを持徴とする請求項1記載の排ガスの除害方法。

【請求項3】 前記固体除去剤の反応主成分は、 $Co_2O_3$ 、及び $V_2O_5$ 、の少なくともいずれか一方であることを持徴とする請求項1記載の排ガスの除害方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、排ガスの除害方法に関し、詳しくは、有害成分として多量のホスフィンと少量のアルシンを含む排ガスを除害処理する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】リンやヒ素は、いわゆるV族元素であって、III-V族化合物半導体の構成元素、あるいはIV族のシリコン半導体へのドーピング元素でもある。これらの半導体をMOCVD装置を用いて製造する際には、原料ガスとしてホスフィンやアルシンが装置内に供給される。したがって、MOCVD装置からは、主反応のホスフィンやアルシンを含む排ガスが排出されるが、これらは有害であるため、大気に放出する前に排ガスの除害処理を行う必要がある。

【0003】また、MOCVD装置での成膜の際に、リンは、ヒ素に比べて結晶に取込まれ難いため、通常、アルシンよりもホスフィンの供給量を多くしている。このため、排ガス中にも、アルシンに比べてホスフィンが多く含まれることになり、排ガス中のホスフィンの濃度がアルシンの濃度の5倍から10倍になることがある。

【0004】従来、ホスフィンやアルシンを除害する方法としては、これらを含む排ガスを、酸化銅等の金属酸化物を反応主成分とした固体除害剤に接触させることによって除害する乾式除害方法が行われている。しかし、排ガス中の有害成分濃度が高く、除害負荷が大きくなると、固体除害剤を頻繁に交換しなければならず、手間やコストが多大なものとなる。また、除害負荷を小さく抑えるためには、充填筒を大型にしなければならないが、設備負担が増すことになる。

【0005】一方、排ガス中の有害成分濃度が高く、多量の有害成分を除害処理する方法としては、ハーナー火炎中に排ガスを導入し、有害成分を酸化分解することによって無害化する燃焼除害方法が好適である。しかし、

この方法では、ホスフィンは、リンの酸化物と水とに分解されるので問題はないが、アルシンの場合は、酸化分解によって有害なヒ素の酸化物やヒ酸、亜ヒ酸が生成する。このため、アルシンを含む排ガスを燃焼処理すると、燃焼除害装置から有害なヒ素の化合物を含む排ガスが排出されるので、後段のスクラバー等で別の除害処理を行わなければならない。設備が大掛かりになっていた。

【0006】したがって、従来は、前述のMOCVD装置等から排出される多量のホスフィンと少量のアルシンを含む排ガスを除害処理するために多大なコストを必要としており、その改善が強く求められている。

【0007】そこで、本発明者らは、比較的多量のホスフィンと少量のアルシンを含む排ガスの除害処理を効率よく行える方法の提供を目的として鋭意研究を重ねた。その結果、比較的多量のホスフィンと少量のアルシンを含む排ガスを特定の除去剤に接触させてアルシンを除去した後、燃焼除害方法によってホスフィンを燃焼除害すればよいことを見出した。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明の排ガスの除害方法は、有害成分として多量のホスフィンと少量のアルシンを含む排ガスの除害方法であって、前記排ガスを、アルシンを選択的に除去する固体除去剤に接触させてアルシンを除去した後、ハーナー火炎中に導入してホスフィンを燃焼除害処理することを持徴としている。

【0009】ホスフィン中に含まれる微量のアルシンを除去する方法については、ホスフィンの精製技術として種々提案されている。例えば、活性炭で粗製ホスフィン中のアルシンを除去する方法（特公昭62-3762号公報、特開昭63-17211号公報）や、金属リンや金属リン化合物の存在下でアルシンをヒ素化合物として固定する方法（特開昭60-260412号公報）等が知られている。これらの方法によって前記排ガス中のアルシンを選択的に除去することも可能ではあるが、しかし、これらの方法は、アルシンの処理量が微量な場合にのみ有効な方法であり、活性炭等の処理剤との接触時間も長時間必要で、安全性の問題もあるため、排ガス中のアルシンを除去する方法として適当なものとはいえない。また、湿式や半湿式のものは、取扱い等に難点があるため、アルシンの除去は固体除去剤で行うことが好ましい。

【0010】したがって、多量のホスフィンと少量のアルシンを含む排ガスからアルシンを選択的に除去するには、新たな除去剤を探索する必要がある。本発明者らの知見によれば、マンガン酸化物と鉄酸化物とからなる組成物に、ホスフィンとアルシンを分離する能力があることが判明した。すなわち、この組成物は、ホスフィンとアルシンを共に吸着する能力を有しているが、ホスフィンの吸着能力が飽和状態になっても、アルシンを

吸着する能力は低下しないことが判明した。したがって、あらかじめ前記組成物にホスフィンとアルシンを含むガスを接触させると、ホスフィンは反応せず、アルシンのみが吸着されてガス中から除去されるので、ホスフィンとアルシンを分離することができる。

【0011】但し、上記組成物を用いて多量のホスフィンと少量のアルシンを含む排ガスの除害処理を行う際には、ホスフィンをあらかじめ飽和吸着させておかないでもよい。すなわち、除害処理の初期には、ホスフィンとアルシんと共に前記組成物に吸着されて除害処理されるので、排ガスの除害という目的は達成することができ、ホスフィンが早い段階で飽和吸着状態となって破過した後は、アルシンのみが選択的に吸着除去されることになる。

【0012】このように、前記組成物を用いることにより、ホスフィンとアルシンを含むガスからアルシンのみを選択的に除去することができるので、前記組成物に接触させた後のガスを燃焼処理しても、前述のような有害なヒ素化合物が発生することはない。

【0013】前記組成物を構成するマンガン酸化物としては、酸化マンガン(III) (Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、酸化マンガン(II) (MnO<sub>2</sub>)、酸化マンガン(IV) (MnO<sub>2</sub>)が効果的であり、鉄酸化物としては、酸化鉄(II) (FeO)、酸化鉄(III) (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、酸化鉄(III) (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)が効果的である。これらのマンガン酸化物と鉄酸化物とは、両者の1種ずつを混合してもよい、1種と複数種あるいは複数種同士を混合してもよい。また、混合比は任意であり、状況に応じて適宜に設定することかできるが、一般的には、マンガン酸化物と鉄酸化物との比が、1:4から4:1の範囲が適当である。

#### 成 分

成 分	組成(重量比)	ペレットサイズ (直径・長さ)
A剤 Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 : 4	3 mm・3 mm
B剤 Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4 : 6	同上
C剤 MnO <sub>2</sub> : Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6 : 4	同上
D剤 MnO <sub>2</sub> : FeO	4 : 1	同上
E剤 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	1 mm・5 mm
F剤 CeO <sub>2</sub>	—	同上
G剤 CeO <sub>2</sub> / アルミナ担体	CeO <sub>2</sub> 30%	同上

(G剤は、アルミナ担体にCeO<sub>2</sub>を重量比30%で担持させたもの)

#### 【0019】実験例1

B剤300gを、内径43mm、長さ700mmのカラムに充填した(充填高さ200mm)。このカラムに、ホスフィン1%を含む水素を空流速毎秒1cm(毎分0.87リットル)で導入し、導出ガス中のホスフィンの濃度をカスカロマトグラフによってモニターした(以下同様)。その結果、約29時間後に導出ガス中のホスフィンの濃度が許容濃度である0.3ppmに達し

\*【0014】さらに本発明者らが考究したところ、酸化セリウム(IV) (CeO<sub>2</sub>)及び酸化バナジウム(V) (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)が、ホスフィンとアルシンを分離する能力を有していることが判明した。CeO<sub>2</sub>及びV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>は、特別な前処理を行うことなしに、ホスフィン中のアルシンのみを選択的に吸着し、ホスフィンを精製する作用を有している。したがって、前述のようなホスフィンとアルシんとが混在する排ガス中のアルシンを除去するのに好適に使用できる。

10 【0015】CeO<sub>2</sub>及びV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>は、それぞれ単独に使用してもよいし、両者を混合して用いてもよい。さらに、シリカ、アルミナ、チタニア系の担体に担持させて使用することもできる。

【0016】なお、前記マンガン酸化物と鉄酸化物との混合物やCeO<sub>2</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>をアルシンの分離除去に使用するに際しては、これらを複合させて用いてもよく、他の安定化剤等を混在させることもできる。また、これらの除去剤は、ガスの流通を妨げない適宜な形状、例えばペレットに成形したり、適宜な大きさの担体にこれらの粉末を担持させたりして用いばよい。

20 【0017】上述のように、前記MOCD装置等から排出される多量のホスフィンと少量のアルシンを含む排ガスを除害処理するにあたって、この排ガスを前記マンガン酸化物と鉄酸化物との混合組成物やCeO<sub>2</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>からなる固体除去剤に接触させてアルシンを除去しておくことにより、周知の燃焼除害装置のバーナー火炎中で多量のホスフィンを安全に燃焼除害処理することかできる。

#### 【0018】

30 【実施例】固体除去剤として下記のA～Gのものを用意した。各物質には市販の試薬を使用し、粉砕器でより混合粉砕してペレットに成型した。

\* 組成(重量比) ペレットサイズ  
(直径・長さ)

た。ここまでのホスフィンの処理量は、除去剤1kg当たり50リットルであった。

#### 【0020】実験例2

アルシン1%を含む水素をカラムに導入し、導出ガス中のアルシンの濃度をモニターした以外は、実験例1と同様の操作を行った。その結果、約29時間後に導出ガス中のアルシンの濃度が許容濃度である0.05ppmに達した。ここまでのアルシンの処理量は、除去剤1kg

当たり50リットルであった。

#### 【0021】実験例3

実験例1でホスフィンが破過したカラムに、アルシン1%を含む窒素を導入し、導出ガス中のアルシンの濃度をモニターした。その結果、23時間後に導出ガス中のアルシンの濃度が0.05ppmに達した。ここまでのアルシンの処理量は除去剤1kg当たり40リットルであり、ホスフィンで破過してもアルシンの吸着挙動に大きな差がないことが判明した。

#### 【0022】実験例4

実験例1と同様にB剤300gを充填したカラムに、ホスフィン1%及びアルシン0.2%を含む窒素を空筒速度毎秒1cmで導入し、導出ガス中のホスフィン及びアルシンの濃度をそれぞれモニターした。開始後暫くの間は、導出ガス中にホスフィンもアルシンも検出されなかったが、約24時間後にホスフィンの濃度が上昇して数分で約1%となり、以後この濃度が維持された。さらに115時間後にアルシンの濃度が上昇して破過に達した。このときのホスフィン及びアルシンの処理量は、それぞれ、除去剤1kg当たり約41リットル及び約48リットルであった。

#### 【0023】実験例5

実験例1と同じカラムに、E剤を300g充填した（充填高さ約200mm）。このカラムに、ホスフィン1%及びアルシン0.2%を含む窒素を空筒速度毎秒1cmで導入し、導出ガス中のホスフィン及びアルシンの濃度をそれぞれモニターした。ガス導入直後から導出ガス中のホスフィンの濃度は導入ガスの濃度と変わらず、ホスフインはE剤とは反応しないことが判った。一方、アルシンは、143時間経過した後に初めて検出された。このときのアルシンの処理量は、除去剤1kg当たり50リットルであった。

#### 【0024】実験例6

実験例1と同じカラムにE剤に代えてD剤を300g充填し、実験例5と同様の実験を行った。ガス導入直後、導出ガス中のホスフインは導入ガスの濃度と変わらず、アルシンは検出されなかった。アルシンは173時間後に検出され、このときのアルシンの処理量は除去剤1kg当たり60リットルとなった。

#### 【0025】実施例1

図1に示すように、内径4.57mmのステンレス製のカラム1の下流に、周知の燃焼除害装置2を配置した。カラム1には前記B剤を100kg充填し、除去剤1kg当たり60リットルに相当するホスフインを流し、あらかじめ除去剤をホスフインに対して破過状態とした。ま

た、燃焼除害装置2のバーナー3には、LPGと空気（air）とを供給して燃焼させた。なお、バーナー3には、中心部に除害対象ガスの流路、その外側にリフトガス（窒素（N<sub>2</sub>））を使用し、その外側に除害対象ガス中の可燃物を燃焼させるための支燃性ガス（空気）の流路、その外側に燃料（LPG）を燃焼させるための支燃性ガス（空気）の流路、その外側に燃料の流路を有する五重管構造のものを使用した。

【0026】上記カラム1の入口経路4から、ホスフィン1%及びアルシン0.2%を含む窒素を従流量毎分100リットル（空筒速度毎秒1cm）で導入するとともに、カラム1の出口経路5に導出したガスを燃焼除害装置2のバーナー3に導入し、燃焼除害装置2の排気経路6から導出されるガス中のホスフィン及びアルシンの濃度をモニターした。

【0027】8時間運転したが、燃焼除害装置2の導出ガス中にホスフィン及びアルシンは共に検出されなかった。また、燃焼除害装置2内で生成した粉末をICP分析したところ、ヒ素は検出されなかった。同様に、燃焼除害装置2から排水管7に排出された排水中にもヒ素は検出されなかった。

#### 【0028】実施例2～4

前記カラム1に、B剤に代えてA剤（実施例2）、C剤（実施例3）、D剤（実施例4）をそれぞれ100kg充填し、除去剤の破過はさせずに、そのままの状態で行った。その結果、燃焼除害装置2の導出ガス中からホスフィン及びアルシンは共に検出されなかった。また、燃焼除害装置2内で生成した粉末中にヒ素は検出されなかった。

#### 【0029】実施例5

前記カラム1にG剤を50kg充填し、ホスフィン1%及びアルシン0.2%を含む窒素を導入して8時間運転したが、導出ガス中にホスフィン及びアルシンは共に検出されなかった。また、燃焼除害装置2内で生成した粉末中にヒ素は検出されなかった。同様に、燃焼除害装置2から排出された排水中にもヒ素は検出されなかった。

#### 【0030】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の排ガスの除害方法によれば、多量のホスフィンと少量のアルシンとを含む排ガスの除害処理を効率よく安全に行うことができる。

#### 【図面の簡単な説明】

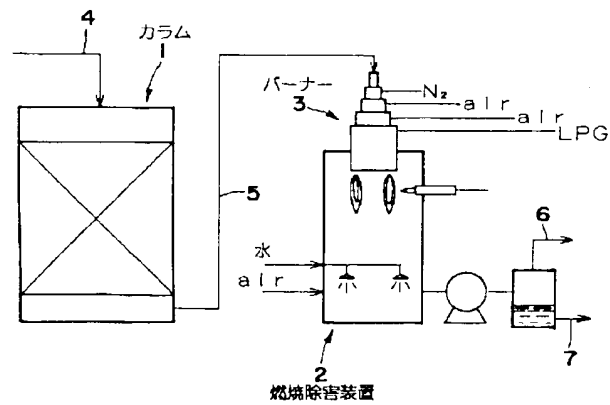
【図1】 実施例で使用した除害装置の系統図である。

#### 【符号の説明】

1…カラム、2…燃焼除害装置、3…バーナー



【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 新田 昭彦  
東京都港区西新橋1-16-7 日本酸素株  
式会社内

(72)発明者 渡辺 忠治  
東京都港区西新橋1-16-7 日本酸素株  
式会社内